

PAT-NO: JP359195505A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 59195505 A

TITLE: MANUFACTURE OF FLOATING EXPANDABLE SODIUM PERCARBONATE

PUBN-DATE: November 6, 1984

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

NAKAGAWA, YUNOSUKE

OSADA, YASUO

KIKUCHI, HIDEO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

KAO CORP

N/A

NIPPON PEROXIDE CO LTD

N/A

APPL-NO: JP58068129

APPL-DATE: April 18, 1983

INT-CL (IPC): C01B015/10, C11D007/54

US-CL-CURRENT: 423/415.2

ABSTRACT:

PURPOSE: To manufacture floating expandable sodium percarbonate having superior solubility at low temp. by adding a specified percentage of a nonionic surfactant to powdered sodium percarbonate, mixing them, and heating the mixture at a specified temp.

CONSTITUTION: To sodium percarbonate powder of  $\geq 100$  mesh grain size is added 0.01~0.5wt% nonionic surfactant, they are mixed, and the mixture is heat-treated at 80~140°C to obtain floating expandable sodium percarbonate. Said sodium percarbonate powder used is prepd. by continuously feeding sodium carbonate and an aqueous soln. of hydrogen peroxide to mother liquor contg. sodium carbonate, water and hydrogen peroxide or further contg. a stabilizer such as sodium chloride. Said nonionic surfactant is an adduct of  $\geq 5$ mol % straight or branched chain higher alcohol to ethylene oxide.

COPYRIGHT: (C)1984,JPO&Japio

①⑨ 日本国特許庁 (JP)

①⑩ 特許出願公開

①⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—195505

⑤⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 01 B 15/10  
// C 11 D 7/54

識別記号

庁内整理番号  
7508—4G  
6660—4H

④③ 公開 昭和59年(1984)11月6日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

④④ 浮上発泡性過炭酸ナトリウムの製造方法

郡山市西ノ内2—11—54

①⑪ 特 願 昭58—68129

①⑪ 出 願 人 花王石鹼株式会社

②② 出 願 昭58(1983)4月18日

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

⑦⑦ 発 明 者 中川雄之介

①⑪ 出 願 人 日本パーオキサイド株式会社

草加市長栄町199—25

東京都港区虎ノ門1丁目2番8号

⑦⑦ 発 明 者 長田康男

①④ 代 理 人 弁理士 古谷馨

郡山市横塚5—2—15

⑦⑦ 発 明 者 菊地秀夫

明 細 書

1 発明の名称

浮上発泡性過炭酸ナトリウムの製造方法

2 特許請求の範囲

1 粉末状過炭酸ナトリウムに対し非イオン界面活性剤を0.01~0.5重量%添加混合し、これを80~140℃の温度で加熱処理することを特徴とする浮上発泡性過炭酸ナトリウムの製造方法。

2 過炭酸ナトリウム粉末の粒径が100メッシュよりも大である特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

3 非イオン界面活性剤が炭素数8~22の直鎖又は分岐鎖高級アルコールのエチレンオキサイド付加物(付加モル数5以上)である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の製造方法。

4 加熱処理温度が115~130℃である特許請求の範囲第1~3項の何れかに記載の製造方法。

法。

5 粉末状過炭酸ナトリウムに対し非イオン界面活性剤又はその水溶液或は懸濁液を散布する特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

3 発明の詳細な説明

本発明は水に添加した時に、水面近くで発泡しながら溶解する、溶解性の優れた浮上発泡性過炭酸ナトリウムの製造方法に関する。

従来から過炭酸ナトリウムは衣類の漂白剤或は洗剤の添加剤、台所用漂白剤等に広く利用されており、過炭酸ナトリウムは過燐酸ナトリウムに比較して低温度での漂白効果が高い為に、特に低温洗濯習慣の日本に於て有用である。

併しながら過炭酸ナトリウムを含む漂白剤を用いて衣類を漂白する場合、一般には漂白剤を完全に溶解してから衣類を浸漬するのが好ましいが、場合によっては完全に溶解しない状態で衣類を浸漬する場合もある。更に人によっては衣類を浸漬している上に直接漂白剤をふりかけてそのまま放置する場合がある。このような場

合でも処理温度が高い時には溶解速度も速いので左程の問題はないが、処理温度が低いと何時までも未溶解部分が残し、種々の不都合を生ずる。例えばシミ汚れの付着した色柄物衣類を漂白する場合、かかる未溶解部分が長時間接触すると、特に含金属（特に銅）染料染色布では、部分的な脱色、ひいては繊維強度低下を引き起こすという欠点がある。

本発明者らは過炭酸ナトリウムの溶解性をよくすることにより、かかる問題を解決せんと鋭意研究した結果、極めて溶解性のすぐれた浮上発泡性の過炭酸ナトリウムの製造方法を見出し本発明に到ったものである。本発明の浮上発泡性過炭酸ナトリウムは粉末状過炭酸ナトリウムに対し0.01~0.5重量%の非イオン活性剤を添加混合し、これを加熱処理して一部の過炭酸ナトリウムを分解させることにより製造出来る。

浮上発泡性過炭酸ナトリウムとは水に添加した時に過炭酸ナトリウムが水面で直ちに発泡しながら溶解するとか、又底部に沈んだ後上部に

浮き上りながら溶解する等の現象を呈し、発泡溶解が激しい為に液は直ちに酸素ガス気泡で白濁するという溶解性状を示すものである。そして本発明の浮上発泡性過炭酸ナトリウムはこれら溶解性状からも明らかなように、従来から知られている（発泡）過炭酸ナトリウムに比して大きな溶解速度を有し、低温においても速やかに完全溶解するものである。

また、本発明の浮上発泡性過炭酸ナトリウムは、その浮上発泡性という溶解性状のゆえに含金属染料（特に含銅直接染料、反応性染料）で染色された色柄物衣類の漂白において、部分的脱色や繊維強度低下等の問題をひきおこさず、さらには、漂白剤組成物に添加される各種香料の処理浴からの揮散を促進して快い使用感を与えるという利点がある。

これに対して一般の過炭酸ナトリウム、或は従来知られている発泡性過炭酸ナトリウムでは水に添加した時に粒子が沈殿して容器の底面で徐々に溶解するか、或は発泡はするがその程度

が弱い為に白濁は殆どないか、初期に多少あってもすぐになくなる程度のものである。

過炭酸ナトリウムは、炭酸ナトリウム、水及び過酸化水素を含み、必要により、塩化ナトリウム、ケイ酸塩、マグネシウム塩或はリン酸塩等の安定剤を添加した母液に、炭酸ナトリウムと過酸化水素水を連続的に供給することにより得られる。一般的に $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3/2 \text{H}_2\text{O}_2$ で表わされる炭酸ナトリウムの過酸化水素付加体として得られる。一般市販品は12~14.0%の有効酸素量を持っている。（ $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3/2 \text{H}_2\text{O}_2$ の理論有効酸素量は15.3%）。本発明に用いる粉末状過炭酸ナトリウムとしては、かかる市販の過炭酸ナトリウムを用いてもよいが、母液から析出した湿潤状の過炭酸ナトリウムスラリーを遠心分離で脱液した粉末状過炭酸ナトリウム、好ましくは顆粒状の過炭酸ナトリウムを用いることが出来る。

本発明に用いる非イオン活性剤としては $\text{C}_8 \sim \text{C}_{22}$ の直鎖又は分岐鎖を持つ高級アルコールの

エチレンオキサイド付加物（付加モル数5モル以上）、 $\text{C}_8 \sim \text{C}_{22}$ のアルキル基を持つアルキルフェノールのエチレンオキサイド付加物（付加モル数5モル以上）、或はこれら非イオン活性剤と $\text{C}_1 \sim \text{C}_{22}$ の直鎖又は分岐鎖を持つアルコールとのエーテル化合物、或はエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドのブロック共重合体からなる所謂ブルロニック型の活性剤も使用することが出来る。本発明の実施に当ってはこれら非イオン活性剤は粉末状の過炭酸ナトリウムに添加して押出し造粒して顆粒状の過炭酸ナトリウムとしてもよいが、より好ましくは過炭酸ナトリウム粒子表面に散布し、加熱処理に付するのがよい。非イオン活性剤を添加する方法は単独で噴霧器を用いて均一に散布することがよく、必要に応じて水に溶解又は懸濁させて散布してもよい。固形或はペースト状の非イオン活性剤を用いる場合には、過炭酸ナトリウムと粉状或は出来るだけ微粒状にした非イオン活性剤とをよく混合し、50~80℃位で予備加熱混合し

十分非イオン活性剤を過炭酸ナトリウム表面になじませたのちに熱処理するのが好ましい。この際過炭酸ナトリウム粒子は針状の細かい結晶よりも球晶でかつ粒径が100メッシュ(149μ)以上のものが好ましい。100メッシュ以下の細粒品或は針状品に非イオン活性剤を散布し加熱処理した場合には、製造直後に於いては浮上発泡性を示すが、長期間保存された場合にはその性能の低下を生じ、場合によっては消失することがあるため好ましくない。

本発明に用いる非イオン活性剤の添加量は0.01~0.5重量%、好ましくは0.05~0.2重量%である。添加量が0.01%以下では十分浮上発泡性を示さないし、又0.5%以上では系の安定性を低下させる恐れがあり、又加熱処理の際発火、引火等の危険性の問題もあり、好ましくない。

非イオン活性剤を微量散布した過炭酸ナトリウムを加熱処理するに際しては、過炭酸ナトリウムが湿潤している場合は予備加熱(80~100

℃)して、湿潤性の過炭酸ナトリウムを予備乾燥して後、80~140℃、好ましくは115~130℃で熱処理するのが好ましい。直ちに高温にもっていくと分解度が大きくなるため、水分をある程度飛ばしてから100℃以上で熱処理するのがよい。

加熱処理に要する時間は一般に80℃では6~10時間、115℃では10~80分、140℃では4~20分であるが、好ましくは115℃で15~40分、130℃で10~20分である。熱処理が不足すると所定の浮上発泡性過炭酸ナトリウムが得られず、熱処理過剰となると過炭酸ナトリウムの分解度が大きくなる。操業性、収率等の点から比較的高温で短時間の処理が好ましい。本発明の方法で得られた浮上発泡性の過炭酸ナトリウムは活性化剤、界面活性剤、キレート剤、香料等の常用成分を加えて衣類用の漂白剤組成物とすることが出来る。又この他台所用漂白剤、風呂釜洗浄剤、排水管クリーナー等の種々の用途に利用出来る。

以下本発明を実施例について説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 実施例 1

市販の過炭酸ナトリウム(有効酸素量13.8%)を粒径100~18メッシュ(149~1000μ)にふるい分け、これにポリオキシエチレン(10モル)ラウリルエーテルを所定量添加混合し、125℃の電気恒温槽中で20分間加熱処理した後、その溶解速度及び溶解状態を測定及び観察した。その結果を第1表に示す。

第 1 表

活性剤の添加量 (重量%)	有効酸素量 (%)	溶解速度 <sup>*</sup> 及び溶解状態 <sup>**</sup>	
		製造直後	40℃、20日後
0	12.7	365秒 ×	340秒 ×
0.01	12.6	235 △	280 ×
0.03	12.5	175 ⊕	165 ⊕
0.05	12.6	120 ○	125 ○
0.07	12.5	125 ○	125 ○
0.1	12.8	130 ○	120 ○
0.15	12.7	135 ○	140 ○
0.2	12.4	140 ○	160 ⊕
0.3	12.5	120 ⊕	195 ⊕
0.5	12.6	130 ⊕	240 △
1.0	12.4	135 ⊕	230 △

## \* 溶解速度の測定方法

1.2のビーカーに20℃のイオン交換水を入れ、サンプル1gを秤量して、静かに水面上に添加し、半月形の攪拌羽根（長さ8cm、高さ2cm）を持つ攪拌棒を静かに回転（30 r.p.m.）させ、電気伝導度の変化を測定し、飽和値の95%値に到達するに要する時間をもって溶解速度とした。

## \*\* 溶解状態の判定方法

500ccのビーカーに20℃のイオン交換水を入れ、サンプル1gを秤量して、静かに水面上に添加し、溶解状態を観察した。その結果を次の記号で表示する。

○：添加後、直ちに水面上で発泡しながら溶解する。

⊙：添加後、水位の約半分位の位置まで落下したのち、発泡浮上

△：容器底面に到達してから発泡

×：試料は容器底面に落下し、特に発泡性は示さない

第2表より粒度が細くなると溶解性は当然良くなるが、保存性が悪くなり、浮上発泡性も低下することがわかる。

## 実施例 3

市販の過炭酸ナトリウム（有効酸素量13.9%）にエチレンオキサイド付加モル数の異なるポリオキシエチレンラウリルエーテルを夫々0.1%量散布した後、125℃の電気恒温槽で20分間処理し、その溶解速度を測定した。その結果を第3表に示す。

第 3 表

エチレンオキサイド付加モル数	有効酸素量 (%)	溶解速度 (秒)
0	12.8	235
3.4	12.3	205
5.0	12.5	185
7.0	12.7	150
10.0	12.6	130
15.0	12.5	128

## 実施例 2

市販の過炭酸ナトリウム（有効酸素量13.9%）を第2表に示す粒度にふるい分けし、ノニルフェノールポリオキシエチレン（25モル）グリコールエーテルを0.1%量散布し、ブレンダーで振盪混合した後、120℃で30分間熱処理した。製造直後及び40℃で20日保存後の溶解速度及び溶解状態を測定観察した結果を第2表に示す。

第 2 表

過炭酸ナトリウム 粒度	有効酸素量 (%)	溶解速度及び溶解状態			
		製造直後		40℃×20日後	
16~32メッシュ (1000~500μ)	12.0	145 秒	○	138 秒	○
32~100メッシュ (500~149μ)	12.1	128	○	120	○
100~350メッシュ (149~44μ)	11.8	105	○	120	△
350メッシュ以下 (44μ以上)	11.7	85	○	100	△

第3表より仕加モル数を5モル以上にしたものが溶解速度が優れていることがわかる。

## 実施例 4

実施例1に於て非イオン活性剤の種類を変えた以外は同様に非イオン活性剤を添加混合し、熱処理を行なった。溶解速度の測定結果を第4表に示す。

第 4 表

非イオン界面活性剤の種類	溶解速度 (秒)	
	製造直後	40℃, 20日後
ソルビタンモノラウレート	250	235
ポリオキシエチレン(20モル)ソルビタンモノラウレート	180	170
オキシエチレンオキシプロピレンブロック共重合物 (ポリプロピレングリコール部分分子 量1200, エチレンオキサイド部分40%, 平均分子量2200)	145	140
ポリオキシエチレン(10モル)ラウリルエーテル	130	120

## 実施例 5

過炭酸ナトリウムとポリオキシエチレン(9)  
ノニルフェニルエーテルを用い、次の①～④の  
の加え種々の加熱処理を行なった。

- ① 過炭酸ナトリウム 無処理
- ② 過炭酸ナトリウムを115℃で15分加熱処理
- ③ 過炭酸ナトリウムに非イオン活性剤0.1%散  
布し、115℃で15分加熱処理
- ④ 過炭酸ナトリウムに非イオン活性剤0.1%散  
布、加熱処理なし
- ⑤ ④で生成した過炭酸ナトリウムに非イオン  
活性剤を0.1%散布

大々の試料1gを1Lの水道水(20℃)に添加  
してその溶解状態を観察した。その結果は次の  
様であった。

- ① 水に添加すると直ちに沈降。後弱い発泡を  
呈する。
- ② 水に添加すると瞬間弱い発泡現象を呈し、  
液は白濁する。底部に沈降し発泡を続ける。
- ③ 水に添加すると瞬間強い発泡現象を呈し、

液は白濁する。粒子は水面で浮き亦沈み、又  
一部は底部に沈降してから再び浮上乱舞す  
る。殆ど全部が溶解する迄系は白濁してい  
る。

- ④ 水に添加すると直ちに沈降、一部は一時表  
面に浮いているが発泡はしない。
- ⑤ 水に添加すると瞬間弱い発泡現象を呈し、  
液はやや白濁する。一部は表面に浮いて発泡  
するが、やがて沈降する。粒子浮上→沈降は  
多少ある。全体的に液は透明性が高い。

## 実施例 6

過炭酸ナトリウム(市販品、有効酸素量13.9  
%)にソフタノール90[日本触媒(株)製非イオン  
活性剤 C<sub>12,14</sub>セカンダリーアルコールのエチ  
レンオキサイド 9モル付加物]を0.3%添加し  
て、次の第5表に示す各条件で熱処理してその  
発泡浮上性を観察した。第5表より110～130  
℃で加熱処理するのが好ましいことがわかる。

第 5 表

温 度 (℃)	処 理 時 間	有 効 酸 素 量 (%)	浮 上 発 泡 性 *
80	5 時間	13.4	×
80	6	13.0	△
90	3	13.0	△
100	65分	12.8	△
110	35	12.7	○
115	25	12.5	○
120	20	12.5	○
125	15	12.3	○

\* 浮上発泡性は次の記号で示した。

- × : 浮上発泡性を呈しない
- △ : 弱い浮上発泡性
- : 明らかな浮上発泡性